

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-55139

(P2004-55139A)

(43) 公開日 平成16年2月19日(2004.2.19)

(51) Int.Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	5 H O 2 9
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	5 H O 5 0
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-206582 (P2002-206582)	(71) 出願人	000004455
(22) 出願日	平成14年7月16日 (2002.7.16)		日立化成工業株式会社
			東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
		(74) 代理人	100083806
			弁理士 三好 秀和
		(74) 代理人	100068342
			弁理士 三好 保男
		(74) 代理人	100100712
			弁理士 岩▲崎▼ 幸邦
		(74) 代理人	100087365
			弁理士 栗原 彰
		(74) 代理人	100100929
			弁理士 川又 澄雄
		(74) 代理人	100095500
			弁理士 伊藤 正和
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 負極密度を高くした時に急速充放電特性及びサイクル特性に低下が少ないリチウム二次電池に好適な負極、及び二次電池の体積当りのエネルギー密度が向上した高容量リチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物と集電体とが加圧、一体化されてなるリチウム二次電池用負極において、該負極のX線回折で測定される回折強度比(002)/(110)が500以下であるリチウム二次電池用負極、及びこのリチウム二次電池用負極とリチウム化合物を含む正極を有してなるリチウム二次電池。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物と集電体とが加圧、一体化されてなるリチウム二次電池用負極において、該負極の X 線回折で測定される回折強度比 (002) / (110) が 500 以下であるリチウム二次電池用負極。

【請求項 2】

黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物の密度が $1.45 \sim 1.95 \text{ g/cm}^3$ である請求項 1 記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 3】

黒鉛粒子の平均粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、結晶の C 軸方向の結晶子サイズ $L_c(002)$ が 500 オングストローム以上である請求項 1 または 2 記載のリチウム二次電池用負極。 10

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか記載のリチウム二次電池用負極とリチウム化合物を含む正極を有してなるリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池に関する。さらに詳しくは、ポータブル機器、電気自動車、電力貯蔵等に用いるのに好適な、高容量でかつ急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池とそれを得るための負極及びその製造法に関する。 20

【0002】

【従来の技術】

従来のリチウム二次電池の負極は、例えば天然黒鉛粒子、コークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子、有機系高分子材料、ピッチ等を黒鉛化した人造黒鉛粒子、これらを粉砕した黒鉛粒子、メソフェーズカーボン等を黒鉛化した球状黒鉛などがある。これらの黒鉛粒子は有機系結着剤及び有機溶剤と混合して黒鉛ペーストとし、この黒鉛ペーストを銅箔の表面に塗布し、溶剤を乾燥して、リチウム二次電池用負極として使用されている。

例えば、特公昭 62-23433 号公報に示されるように、負極に黒鉛を使用することでリチウムのデンドライトによる内容短絡の問題を解消し、サイクル特性の改良を図っている。 30

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、黒鉛結晶が発達している天然黒鉛は、C 軸方向の結晶の層間の結合力が、結晶の面方向の結合に比べて弱いため、粉砕により黒鉛層間の結合が切れ、アスペクト比が大きいいわゆる鱗状の黒鉛粒子となる。鱗状黒鉛は、アスペクト比が大きいために、バインダと混練して集電体に塗布して電極を作製したときに、鱗状黒鉛粒子が集電体の面方向に配向し、その結果、充放電容量や急速充放電特性が低下しやすいばかりでなく、黒鉛結晶へのリチウムの吸蔵・放出の繰り返しによって発生する C 軸方向の膨張・収縮により電極内部の破壊が生じ、サイクル特性が低下する問題があるばかりでなく、負極密度を 1.45 g/cm^3 以上にすると、負極黒鉛にリチウムが吸蔵・放出されにくくなり、急速充放電特性、負極の重量当りの放電容量、サイクル特性が低下する問題がある。 40

一方、リチウム二次電池は、負極密度を高くすることで、体積当りのエネルギー密度を大きくさせることが期待できる。そこでリチウム二次電池の体積当りのエネルギー密度を向上させるために、負極密度を高くした時に急速充放電特性及びサイクル特性に低下が少ない負極が要求されている。

【0004】

本発明は、上記問題点に鑑み、急速充放電特性、サイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適な負極を提供し、さらに高容量リチウム二次電池に好適な負極を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

(1) 本発明は、黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物と集電体とが加圧、一体化されてなるリチウム二次電池用負極において、負極のX線回折で測定される回折強度比(002)/(110)が500以下であるリチウム二次電池用負極に関する。

(2) また本発明は、黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物の密度が $1.45 \sim 1.95 \text{ g/cm}^3$ である前記(1)記載のリチウム二次電池用負極に関する。

(3) また、本発明は、黒鉛粒子の平均粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、結晶のC軸方向の結晶子サイズ $L_c(002)$ が500オングストローム以上である前記(1)又は(2)記載のリチウム二次電池用負極に関する。

(4) さらに本発明は、前記(1)～(3)いずれか記載の本発明のリチウム二次電池用負極とリチウム化合物を含む正極を有してなるリチウム二次電池に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明のリチウム二次電池用負極は、黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物と集電体とが加圧、一体化されてなるリチウム二次電池用負極において、加圧、一体化された前記負極のX線回折で測定される回折強度比(002)/(110)が500以下であることを特徴とする。前記回折強度比(002)/(110)は、好ましくは10～500、より好ましくは10～400、さらに好ましくは10～300、特に好ましくは50～200の範囲とされる。回折強度比(002)/(110)が500を超えると、作製するリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性が低下する。

ここで、リチウム二次電池用負極の回折強度比(002)/(110)は、CuK α 線をX線源とするX線回折により、回折角 $2\theta = 26 \sim 27$ 度付近に検出される(002)面回折ピークと、回折角 $2\theta = 70 \sim 80$ 度付近に検出される(110)面回折ピークの強度から下記(1)式により求めることができる。

(002)面回折ピーク強度/(110)面回折ピーク強度 (1)式

【0007】

本発明のリチウム二次電池用負極において、集電体と加圧、一体化された黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物の密度が $1.45 \sim 1.95 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。前記密度は、 $1.5 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ がより好ましく、 $1.6 \sim 1.85 \text{ g/cm}^3$ がさらに好ましく、 $1.65 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ が特に好ましい。本発明の負極における黒鉛粒子及び結着剤の混合物の密度を高くすることにより、この負極を用いて得られるリチウム二次電池の体積当りのエネルギー密度を大きくすることができる。前記黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物の密度が 1.45 g/cm^3 未満では得られるリチウム二次電池の体積当りのエネルギー密度が小さくなる。一方、前記黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物の密度が 1.95 g/cm^3 を超えると、リチウム二次電池を作製するときの電解液の注液性が悪くなるばかりでなく、作製するリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性が低下しやすくなる。

一体化後の該黒鉛粒子及び結着剤の混合物の密度は、例えば、一体化成形するときの圧力やロールプレス等の装置のクリアランス等により適宜調整することができる。

【0008】

本発明で用いる黒鉛粒子の結晶のC軸方向の結晶子の大きさ $L_c(002)$ は500オングストローム以上が好ましく、800オングストローム以上がより好ましく、1000～10000オングストロームであることが特に好ましい。C軸方向の結晶子の大きさ $L_c(002)$ が500オングストローム未満では放電容量が小さくなる傾向がある。

また、黒鉛粒子の結晶の層間距離 $d(002)$ は3.38オングストローム以下が好ましく、3.37オングストローム以下であることがより好ましく、3.36オングストローム以下であることがさらに好ましい。結晶の層間距離 $d(002)$ が3.38オングストロームを超えると放電容量が低下する傾向がある。前記 $L_c(002)$ 及び $d(002)$ はX線広角回折において測定できる。

10

20

30

40

50

【0009】

また、本発明のリチウム二次電池用負極に用いる黒鉛粒子は、加圧、一体化後の負極のX線回折で測定される回折強度比(002)/(110)を500以下に設定できるものであればよく、例えば鱗状黒鉛、球状黒鉛、鱗状黒鉛を機械的処理により粒子形状を改質した黒鉛や、複数の材料を混合して用いることもできるが、扁平状の一次粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させた二次粒子の黒鉛粒子を用いることが好ましい。本発明において扁平状の粒子とは長軸と短軸を有する形状のことであり、完全な球状でないものをいう。例えば鱗状、鱗片状、一部の塊状等の形状のものがこれに含まれる。黒鉛粒子において、複数の扁平状の粒子の配向面が非平行とは、それぞれの粒子の形状において有する扁平した面、換言すれば最も平らに近い面を配向面として、複数の扁平状の粒子がそれぞれの配向面を一定の方向にそろえることなく集合し、黒鉛粒子を形成している状態をいう。

10

この集合又は結合している扁平状の粒子において、結合とは互いの粒子が、例えばピッチ、タール等のバインダを炭素化した炭素質を介して、化学的に結合している状態をいい、集合とは互いの粒子が化学的に結合してはいるが、その形状等に起因して、負極を作製する過程においてもその集合体としても形状を保っている状態をいう。機械的な強度の面から、結合しているものが好ましい。

【0010】

また、本発明で使用する黒鉛粒子は、アスペクト比が5以下であることが好ましく、1.2～5であればより好ましく、1.2～3であればさらに好ましく、1.3～2.5であれば特に好ましい。アスペクト比が5以下の黒鉛粒子は、複数の一次粒子を集合又は結合させた二次粒子としてのものでもよく、また、1つの粒子を機械的な力を加えアスペクト比が5以下となるように形状を変えたものでもよく、さらに、これらを組合わせて作製したものでもよい。

20

このアスペクト比が5を超えると、加圧、一体化後の負極のX線回折で測定される回折強度比(002)/(110)が大きくなりやすく、その結果、得られるリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性が低下する傾向がある。このアスペクト比が1.2未満では、粒子間の接触面積が減ることにより、作製する負極の導電性が低下する傾向にある。

本発明において、使用する黒鉛粒子が複数の粒子の集合体または結合体として存在している場合は、黒鉛粒子の一次粒子とは、例えば走査型電子顕微鏡(SEM)等により観察した際に認められる粒子単位をいう。また、二次粒子とは、この一次粒子が集合または結合している塊をいう。

30

また、アスペクト比は、粒子の長軸方向の長さをA、短軸方向の長さをBとしたとき、 A/B で表される。本発明における黒鉛粒子のアスペクト比は、顕微鏡で一次粒子または二次粒子の黒鉛粒子を拡大し、長軸の長さが10～50 μm の大きさの粒子を任意に10個選択し、 A/B を測定し、その算術平均値をとったものである。

【0011】

1つの二次黒鉛粒子において、扁平状の一次粒子の集合又は結合する数としては、3個以上であることが好ましく、5個以上であればより好ましい。個々の扁平状の一次粒子の大きさとしては、粒径で1～100 μm の粒子を含むことが好ましく、5～80 μm であればより好ましく、5～50 μm であればさらに好ましく、これらが集合又は結合した二次黒鉛粒子の平均粒径の2/3以下であることが好ましい。また、個々の扁平状の一次粒子のアスペクト比は100以下が好ましく、50以下がより好ましく、20以下がさらに好ましい。前記一次粒子のアスペクト比の好ましい下限としては1.2であり、球状でないことが好ましい。

40

【0012】

さらに、本発明における黒鉛粒子は、二次粒子の比表面積が8 m^2/g 以下のものが好ましく、より好ましくは5 m^2/g 以下である。該黒鉛粒子を負極に使用すると、得られるリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性を向上させることができ、また、第

50

一サイクル目の不可逆容量を小さくすることができる。比表面積が、 $8 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えると、得られるリチウム二次電池の第一サイクル目の不可逆容量が大きくなる傾向があり、エネルギー密度が小さく、さらに負極を作製する際多くの結着剤が必要になる傾向にある。得られるリチウム二次電池の急速充放電特性、サイクル特性等がさらに良好な点から、比表面積は、 $1.5 \sim 5 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることがさらに好ましく、 $2 \sim 5 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが特に好ましい。比表面積の測定は、窒素ガス吸着によるBET法など、既知の方法をとることができる。

【0013】

本発明のリチウム二次電池用負極の製造法は特に制限はないが、例えば、少なくとも黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダを混合し、粉碎した後、該粉碎物と黒鉛化触媒1～50重量%を混合し、焼成して黒鉛粒子を得、ついで、該黒鉛粒子に有機系結着剤及び溶剤を添加して混合し、該混合物を集電体に塗布し、乾燥して溶剤を除去した後、加圧して一体化することで作製できる。

10

【0014】

黒鉛化可能な骨材としては、例えば、コークス粉末、樹脂の炭化物等が使用できるが、黒鉛化できる粉末材料であれば特に制限はない。中でも、ニードルコークス等の黒鉛化しやすいコークス粉末が好ましい。また黒鉛としては、例えば天然黒鉛粉末、人造黒鉛粉末等が使用できるが粉末状であれば特に制限はない。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛の粒径は、作製する黒鉛粒子の粒径より小さいことが好ましく、平均粒径で $1 \sim 80 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であればさらに好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であれば特に好ましい。また、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛のアスペクト比は、 $1.2 \sim 500$ が好ましく、 $1.5 \sim 300$ の範囲であればより好ましく、 $1.5 \sim 100$ の範囲であればさらに好ましく、 $2 \sim 50$ の範囲であれば特に好ましい。ここでアスペクト比測定は、前記と同様の方法で行う。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛のアスペクト比が大きくなると、加圧、一体化後の負極のX線回折で測定される回折強度比 $(002)/(110)$ が大きくなる傾向があり、 1.2 未満では黒鉛粒子重量当りの放電容量が小さくなる傾向がある。

20

【0015】

バインダとしては、例えば、タール、ピッチの他、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等の有機系材料が好ましい。バインダの配合量は、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛に対し、 $5 \sim 80$ 重量%添加することが好ましく、 $10 \sim 80$ 重量%添加することがより好ましく、 $20 \sim 80$ 重量%添加することがさらに好ましく、 $30 \sim 80$ 重量%添加することが特に好ましい。バインダの量が多すぎたり少なすぎたりすると、作製する黒鉛粒子のアスペクト比及び比表面積が大きくなり易い傾向がある。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛とバインダの混合方法は、特に制限はなく、例えばニーダー等を用いて行うことができるが、バインダの軟化点以上の温度で混合することが好ましい。具体的にはバインダがピッチ、タール等の際には、 $50 \sim 300^\circ\text{C}$ が好ましく、熱硬化性樹脂の場合は $20 \sim 180^\circ\text{C}$ が好ましい。

30

【0016】

次に上記混合物を粉碎し、該粉碎物と黒鉛化触媒とを混合する。該粉碎物の粒径は $1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 80 \mu\text{m}$ であればより好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であればさらに好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

40

該粉碎物の粒径が $100 \mu\text{m}$ を超えると得られる黒鉛粒子の比表面積が大きくなる傾向があり、 $1 \mu\text{m}$ 未満では得られる負極の $(002)/(110)$ 比が大きくなる傾向がある。また、該粉碎物の揮発分は $0.5 \sim 50$ 重量%であることが好ましく、 $1 \sim 30$ 重量%であればより好ましく、 $5 \sim 20$ 重量%であればさらに好ましい。揮発分の測定は、該粉碎物を 800°C で10分間加熱した時の重量減少が求められる。該粉碎物と混合する黒鉛化触媒としては、黒鉛化触媒としての機能があるものであれば特に制限はないが、例えば鉄、ニッケル、チタン、ケイ素、ホウ素等の金属、これらの炭化物、酸化物などの黒鉛化触媒が使用できる。これらの中で、鉄又はケイ素の化合物が好ましい。また化合物の化学構造としては炭化物が好ましい。これらの黒鉛化触媒の添加量は、黒鉛化触媒と混合する粉碎物と黒鉛化触媒の総量を100重量%としたとき、 $1 \sim 50$ 重量%が好ましく、 $5 \sim$

50

30重量%であればより好ましく、7～20重量%であればさらに好ましい。黒鉛化触媒の量が1重量%未満であると作製する黒鉛粒子の結晶の発達が悪くなるばかりでなく、比表面積が大きくなる傾向があり、一方50重量%を超えると作製する黒鉛粒子に黒鉛化触媒が残存しやすくなる。使用する黒鉛化触媒は粉末状が好ましく、平均粒径が0.1～200 μm の粉末状が好ましく、1～100 μm であればより好ましく、1～50 μm であればより好ましい。

【0017】

次に上記混合物を焼成し、黒鉛化処理を行うが、焼成を行う前に、前記粉碎物と黒鉛化触媒の混合物をプレス等により所定形状に成形してから、焼成してもよい。この場合の成形圧力は1～300MPa程度が好ましい。焼成は前記混合物が酸化し難い条件で焼成することが好ましく、例えば窒素雰囲気中、アルゴン雰囲気中、真空中、自己揮発性雰囲気中で焼成する方法が挙げられる。黒鉛化の温度は、2000℃以上が好ましく、2500℃以上であることがより好ましく、2700℃以上であればさらに好ましく、2800～3200℃であることが特に好ましい。黒鉛化の温度が低いと、黒鉛の結晶の発達が悪く、放電容量が低くなる傾向があるとともに添加した黒鉛化触媒が作製する黒鉛粒子に残存し易くなる傾向がある。黒鉛化触媒が作製する黒鉛粒子中に多く残存すると、黒鉛粒子重量当りの放電容量が低下する。黒鉛化の温度が高すぎると、黒鉛が昇華することがある。焼成を、プレス等により所定形状に成形した成形物で行う場合は、黒鉛化後の成形物の見掛け密度は1.65g/cm³以下が好ましく、1.55g/cm³以下であればより好ましく、1.50g/cm³以下であればさらに好ましく、1.45g/cm³以下であれば特に好ましい。黒鉛化後の成形物の密度が1.65g/cm³以上では作製する黒鉛粒子の比表面積が大きくなる傾向がある。黒鉛化後の成形物の見掛け密度は、例えば、前記黒鉛化触媒と混合する粉碎物の粒径及び、プレス等により所定形状に成形するときの圧力等により適宜調整することができる。

【0018】

次いで、粉碎し、粒度を調整して負極炭素材料である黒鉛粒子とするが、粉碎方法としては、特に制限はなく、例えば、ジェットミル、ハンマーミル、ピンミル等の衝撃粉碎方式をとることができる。粉碎後の負極炭素材料の平均粒径は、1～100 μm が好ましく、5～50 μm がより好ましく、10～30 μm が特に好ましい。平均粒径が大きくなりすぎると作製する負極の表面に凹凸ができ易くなり、その結果作製するリチウム二次電池がミクロ短絡しやすくなりサイクル特性が低下する傾向がある。

なお、本発明において平均粒径は、レーザー回折式粒度分布計により測定することができる。

【0019】

得られた前記黒鉛粒子は、有機系結着剤及び溶剤と混練して、ペースト状にし、シート状、ペレット状等の形状に成形される。

有機系結着剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンターポリマー、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、イオン伝導率の大きな高分子化合物等が使用できる。

【0020】

前記イオン伝導率の大きな高分子化合物としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロルヒドリン、ポリファスファゼン、ポリアクリロニトリル等が使用できる。

炭素材料と有機系結着剤との混合比率は、炭素材料100重量部に対して、有機系結着剤を0.5～20重量部用いることが好ましい。

【0021】

溶剤としては、特に制限はなく、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、イソプロパノール、水等が挙げられる。溶剤として水を使用するバインダの場合は、増粘剤を併用することが好ましい。

溶剤の量も特に制限はなく、炭素材料は、有機系結着剤及び溶剤と混練して混合物を作製

10

20

30

40

50

し、粘度を適宜調整した後、集電体に塗布し、該集電体と加圧、一体化して負極とされる。集電体としては、例えばニッケル、銅等の箔、メッシュなどの金属集電体が使用できる。なお一体化は、例えばロール、プレス等の成形法で行うことができ、またこれらを組み合わせ一体化しても良い。この一体化する際の圧力は1～200MPa程度が好ましい。

【0022】

このようにして得られた負極は、リチウム二次電池に用いられる。本発明のリチウム二次電池は、リチウム化合物を含む正極と前記本発明の負極を有してなるもので、例えば、正極と負極をセパレータを介して対向して配置し、かつ電解液を注入することにより得ることができ、これは従来の負極を使用したりリチウム二次電池に比較して、高容量でサイクル特性、急速充放電特性に優れる。

10

【0023】

本発明におけるリチウム二次電池の正極はリチウム化合物を含むが、その材料に特に制限はなく、例えば LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等を単独又は混合して使用することができる。

リチウム二次電池は、正極及び負極とともに、通常、リチウム化合物を含む電解液を含む。

電解液としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等のリチウム塩を、例えばエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、プロピロニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン等の非水系溶剤に溶かしたいわゆる有機電解液や、固体若しくはゲル状のいわゆるポリマー電解質を使用することができる。

20

また、電解液には、リチウム二次電池の初回充電時に分解反応を示す添加剤を少量添加することが好ましい。添加剤としては例えば、ビニレンカーボネート、ビフェニール、プロパンスルトン等があげられ、添加量としては0.01～5重量%が好ましい。

セパレータとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルム又はそれらを組み合わせたものを使用することができる。なお、作製するリチウム二次電池の正極と負極が直接接触しない構造にした場合は、セパレータを使用する必要はない。

30

【0024】

図1に円筒型リチウム二次電池の一例の一部断面正面の概略図を示す。図1に示す円筒型リチウム二次電池は、薄板状に加圧された正極1と、同様に加圧された負極2がポリエチレン製微孔膜等のセパレータ3を介して重ねあわせたものを捲回し、これを金属製の電池缶7に挿入し、密閉化されている。正極1は正極タブ4を介して正極蓋6に接合され、負極2は負極タブ5を介して電池底部へ接合されている。正極蓋6はガスケット8にて電池缶（正極缶）7へ固定されている。

【0025】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明する。

40

実施例1

平均粒径10 μm のコークス粉末50重量部と、コールタールピッチ30重量部を230℃で2時間混合した。次いで、この混合物を平均粒径25 μm に粉砕した後、該粉砕物80重量部と平均粒径25 μm の炭化珪素20重量部をブレンダーで混合し、該混合物を金型に入れ、100MPaでプレス成形し、直方体に成形した。この成形体を窒素雰囲気中で1000℃で熱処理した後、さらに窒素雰囲気中で3000℃で熱処理し、黒鉛成形体を得た。さらにこの黒鉛成形体を粉砕して負極炭素材料である黒鉛粒子を得た。得られた負極炭素材料から、以下の測定を行った。▲1▼レーザー回折式粒度分布計による平均粒径、▲2▼BET法による比表面積、▲3▼アスペクト比（10個分の平均値）、▲4▼X線広角回折による結晶の層間距離d（002）及び▲5▼結晶のC軸方向の結晶子サイ

50

ズ L c (0 0 2) 。これらの測定値を表 1 に示す。

平均粒径は、レーザー回折粒度分布測定装置 (株式会社島津製作所製品名 S A L D - 3 0 0 0) を用い、5 0 % D での粒子径を平均粒径とした。層間距離 d (0 0 2) は X 線回折装置を用い、C u - K α 線を N i フィルターで単色化し、高純度シリコンを標準物質として測定した。比表面積は、micromeritics 社製品名 A S A P 2 0 1 0 を用い、液体窒素温度での窒素吸着を多点法で測定、B E T 法に従って算出した。

【 0 0 2 6 】

次いで、得られた負極炭素材料 9 0 重量 % に、N - メチル - 2 ピロリドンに溶解した有機系結着剤ポリフッ化ビニリデン (P V D F) を固形分で 1 0 重量 % 加えて混練して黒鉛ペーストを作製した。この黒鉛ペーストを厚さが 1 0 μ m の圧延銅箔に塗布し、さらに、1 2 0 $^{\circ}$ C で乾燥して N - メチル - 2 ピロリドンを除去し、垂直プレスで 1 0 M P a で圧縮して試料電極を得た。この試料電極の、▲ 6 ▼ 黒鉛粒子と P V D F の混合物層の密度を測定したところ、1 . 2 0 g / c m ³ であり、厚さは 9 6 μ m であった。得られた試験電極を、X 線回折装置により、(0 0 2) 及び (1 1 0) 回折ピークを測定し、各ピークトップ強度から、▲ 7 ▼ (0 0 2) / (1 1 0) 強度比を測定した。その結果を表 1 に併記する。なお、▲ 4 ▼、▲ 5 ▼ 及び ▲ 7 ▼ の X 線回折において、X 線源 : C u K α 線 / 4 0 K V / 2 0 m A 、ステップ幅 0 . 0 2 $^{\circ}$ とした。

【 0 0 2 7 】

作製した試料電極を 2 c m ² の大きさに打ち抜き、3 端子法による定電流充放電を行い、下記のように充放電容量及び放電容量維持率の測定を行った。図 2 に、本測定に用いたリチウム二次電池の概略図を示す。試料電極の評価は、図 2 に示すようにビーカ型ガラスセル 9 に電解液 1 0 として L i P F ₆ をエチレンカーボネート (E C) 及びメチルエチルカーボネート (M E C) (E C と M E C は体積比で 1 : 2) の混合溶媒に 1 モル / リットルの濃度になるように溶解した溶液を入れ、試料電極 1 1 、セパレータ 1 2 及び対極 1 3 を積層して配置し、さらに参照極 1 4 を上部から吊るしてモデル電池を作製した。なお、対極 1 3 及び参照極 1 4 には金属リチウムを使用し、セパレータ 4 にはポリエチレン微孔膜を使用した。得られたモデル電池を用いて試料電極 1 1 と対極 1 3 の間に、試料電極の面積に対して、0 . 2 m A / c m ² の定電流で 0 V (V v s . L i / L i +) まで充電し、0 . 2 m A / c m ² の定電流で 1 V (V v s . L i / L i +) まで放電する試験を行い、▲ 8 ▼ 単位体積当りの放電容量を測定した。

さらに同様の方法で 1 0 0 サイクル充放電を繰り返し、▲ 9 ▼ 第一サイクル日の放電容量を 1 0 0 とした時の放電容量維持率を測定した。

また、0 . 2 m A / c m ² の定電流で 0 V (V v s . L i / L i +) まで充電し、6 . 0 m A / c m ² の定電流で 1 V (V v s . L i / L i +) まで放電する試験を行い、(1 0) 0 . 2 m A / c m ² の定電流で放電した時の放電容量を 1 0 0 とした時の放電容量維持率を測定した。

各測定結果を表 1 に併記する。

【 0 0 2 8 】

実施例 2

垂直プレスの圧力を 1 0 M P a の代わりに 2 3 M P a とすることにより黒鉛粒子と P V D F の混合物層の密度を 1 . 4 5 g / c m ³ にした以外は、実施例 1 と同様の方法で試験電極を作製し、実施例 1 と同様の方法で、(0 0 2) / (1 1 0) 強度比、単位体積当りの放電容量、1 0 0 サイクル後の放電容量維持率、放電電流 6 . 0 m A / c m ² 時の放電容量維持率を測定した。測定結果を表 1 に併記する。

【 0 0 2 9 】

実施例 3

垂直プレスの圧力を 3 1 M P a とすることにより黒鉛粒子と P V D F の混合物層の密度を 1 . 5 5 g / c m ³ にした以外は、実施例 1 と同様の方法で試験電極を作製し、実施例 1 と同様の方法で、(0 0 2) / (1 1 0) 強度比、単位体積当りの放電容量、1 0 0 サイクル後の放電容量維持率、放電電流 6 . 0 m A / c m ² 時の放電容量維持率を測定した。

測定結果を表 1 に併記する。

【0030】

実施例 4

垂直プレス of 圧力を 50 MPa とすることにより黒鉛粒子と P V D F の混合物層の密度を 1.65 g/cm^3 にした以外は、実施例 1 と同様の方法で試験電極を作製し、実施例 1 と同様の方法で、(002)/(110) 強度比、単位体積当りの放電容量、100 サイクル後の放電容量維持率、放電電流 6.0 mA/cm^2 時の放電容量維持率を測定した。測定結果を表 1 に併記する。

【0031】

実施例 5

垂直プレス of 圧力を 85 MPa とすることにより黒鉛粒子と P V D F の混合物層の密度を 1.75 g/cm^3 にした以外は、実施例 1 と同様の方法で試験電極を作製し、実施例 1 と同様の方法で、(002)/(110) 強度比、単位体積当りの放電容量、100 サイクル後の放電容量維持率、放電電流 6.0 mA/cm^2 時の放電容量維持率を測定した。測定結果を表 1 に併記する。

【0032】

実施例 6

垂直プレス of 圧力を 143 MPa とすることにより黒鉛粒子と P V D F の混合物層の密度を 1.85 g/cm^3 にした以外は、実施例 1 と同様の方法で試験電極を作製し、実施例 1 と同様の方法で、(002)/(110) 強度比、単位体積当りの放電容量、100 サイクル後の放電容量維持率、放電電流 6.0 mA/cm^2 時の放電容量維持率を測定した。測定結果を表 1 に併記する。

【0033】

実施例 7

中国産天然黒鉛をジェットミルで粉砕して、鱗片状天然黒鉛粒子を作製した。該黒鉛粒子の平均粒径、比表面積、アスペクト比、 $d(002)$ 、 $L_c(002)$ 測定結果を表 1 に併記する。該黒鉛粒子を用いて、垂直プレス of 圧力を 2 MPa とすることにより黒鉛粒子と P V D F の混合物層の密度を 1.00 g/cm^3 にした以外は実施例 1 と同様の方法で試験電極を作製した。実施例 1 と同様の方法で、(002)/(110) 強度比、単位体積当りの放電容量、100 サイクル後の放電容量維持率、放電電流 6.0 mA/cm^2 時の放電容量維持率を測定した。測定結果を表 1 に併記する。

【0034】

比較例 1

垂直プレス of 圧力を 27 MPa とすることにより黒鉛粒子と P V D F の混合物層の密度を 1.50 g/cm^3 にした以外は、実施例 7 と同様の方法で試験電極を作製し、実施例 1 と同様の方法で、(002)/(110) 強度比、単位体積当りの放電容量、100 サイクル後の放電容量維持率、放電電流 6.0 mA/cm^2 時の放電容量維持率を測定した。測定結果を表 1 に併記する。

【0035】

比較例 2

垂直プレス of 圧力を 42 MPa とすることにより黒鉛粒子と P V D F の混合物層の密度を 1.65 g/cm^3 にした以外は、実施例 7 と同様の方法で試験電極を作製し、実施例 1 と同様の方法で、(002)/(110) 強度比、単位体積当りの放電容量、100 サイクル後の放電容量維持率、放電電流 6.0 mA/cm^2 時の放電容量維持率を測定した。測定結果を表 1 に併記する。

【0036】

【表 1】

10

20

30

40

	黒鉛種類	平均粒径 (μm)	比表面積 (m^2/g)	アスペクト 比	$d(002)$ (Å)	$L_c(002)$ (Å)	電極密度 (g/cm^3)	X線回折強度比 (002)/(110)	単位体積当り の放電容量 (mAh/cm^3)	100サイクル 後放電容量 維持率(%)	6.0mA/ cm^2 放 電時の放電容 量維持率(%)
実施例1	人造黒鉛	25	2.9	1.3	3.359	1000以上	1.20	98	426	95	96
実施例2							1.45	126	516	94	93
実施例3							1.55	138	544	93	88
実施例4							1.65	170	574	89	85
実施例5							1.75	188	593	82	83
実施例6							1.83	198	604	78	80
実施例7	天然黒鉛	26	8.6	15	3.355	1000以上	1.00	205	361	91	92
比較例1							1.50	680	483	65	70
比較例2							1.65	835	497	50	43

10

20

30

40

【0037】

表1に示されるように、本発明のリチウム二次電池用負極は、高容量で、サイクル特性及び急速放電特性に優れ、リチウム二次電池に用いて好適であることが示された。

【0038】

【発明の効果】

本発明によれば、サイクル特性、急速放電特性に優れたリチウム二次電池用負極が得られ、高容量のリチウム二次電池に用いて好適である。

【図面の簡単な説明】

50

【図 1】 本発明のリチウム二次電池の一例を示す一部断面正面概略図である。

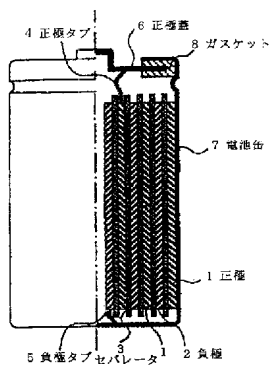
【図 2】 本発明の実施例で、充放電容量及び放電容量維持率の測定に用いたリチウム二次電池の概略図である。

【符号の説明】

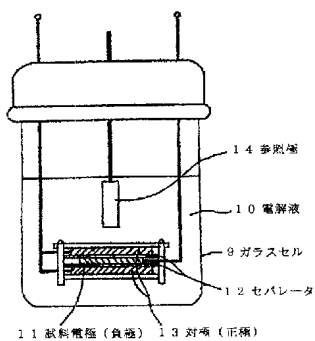
- | | |
|-------------|----------|
| 1 正極 | 2 負極 |
| 3 セパレータ | 4 正極タブ |
| 5 負極タブ | 6 正極蓋 |
| 7 電池缶 | 8 ガasket |
| 9 ガラスセル | 10 電解液 |
| 11 試料電極（負極） | 12 セパレータ |
| 13 対極（正極） | 14 参照極 |

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(74)代理人 100101247
弁理士 高橋 俊一

(74)代理人 100098327
弁理士 高松 俊雄

(72)発明者 石井 義人
茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

(72)発明者 須田 聡一郎
茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

(72)発明者 西田 達也
茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AL07 AM03 AM05 AM07 DJ08 DJ16 DJ17
EJ13 HJ04 HJ05 HJ08 HJ13
5H050 AA02 AA07 AA08 BA17 CB08 DA11 EA24 FA17 FA19 GA28
HA04 HA05 HA08 HA13

PAT-NO: JP02004055139A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2004055139 A
TITLE: NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY
PUBN-DATE: February 19, 2004

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ISHII, YOSHITO	N/A
SUDA, SOICHIRO	N/A
NISHIDA, TATSUYA	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI CHEM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2002206582

APPL-DATE: July 16, 2002

INT-CL (IPC): H01M004/58 , H01M004/02 , H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode suitable for a lithium secondary battery with little deterioration in a boosting charge and discharge

characteristic and a cycle characteristic when a negative electrode density is raised, and a high capacity lithium secondary battery with improved energy density per volume of the secondary battery.

SOLUTION: The negative electrode for the lithium secondary battery is comprised by pressurizing and integrating a collector and a mixture of graphite particles and an organic binding agent. It is characterized by that a diffraction intensity ratio (002)/(110) measured by X-ray diffraction of the negative electrode is ≤ 500 , and it has a positive electrode including the negative electrode for the lithium secondary battery and a lithium compound.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO